Über das Gleichgewicht

zwischen einer

Stickstoffbase und organischen Säuren

in verschiedenen Lösungsmitteln.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Herbert F. Sill.

(Mit einer Figur im Text.)

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1905

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren:

Ostwald und **Hantzsch.**

Leipzig, den 9. Dezember 1904.

Der Procancellar:

Seeliger.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. LI. Bd. 5. Heft.

I. Einleitung. — II. Experimentelles. — III. Versuchsergebnisse. — IV. Erörterung der Ergebnisse. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Bisher sind auf dem Gebiete der chemischen Statik und Kinetik nur einzelne Reaktionen für sich untersucht worden, und allgemeine Gesetze, denen die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten folgen, sind nur wenige[1]) bekannt. Der beste Weg, solche aufzudecken dürfte der sein, dass man verwandte Reaktionen vergleichend untersucht; Ostwalds Messung der Affinitätskonstanten der Säuren, die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Azofarbstoffe durch Goldschmidt und seine Schüler[2]) sind gute Beispiele einer solchen vergleichenden chemischen Statik und Kinetik. Besonders wichtig dürfte es sein, die äussern Bedingungen, vor allem das Medium nach Möglichkeit zu variieren, wie es wohl zuerst von Menschutkin[3]) geschehen ist, der die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J \rightleftarrows N(C_2H_5)_4J$$

in verschiedenen Medien untersucht hat.

Diese Reaktion gehört zu der wichtigen Klasse von Reaktionen, bei denen eine Verbindung des „dreiwertigen" Stickstoffs durch Aufnahme eines binären Stoffs, einer Säure, eines Esters u. dgl. in eine Verbindung des „fünfwertigen" Stickstoffs übergeht.

---

[1]) Eine der wichtigsten ist die empirisch gefundene Gesetzmässigkeit, dass bei rein chemischen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperaturerhöhung um 10° sich verdoppelt. Über Ausnahmen siehe: Slator, Zeitschr. für physik. Chemie **45**, 513 (1903). — de Lury, Journ. Phys. Chim. **7**, 239 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges **30**, 670 u. 2069 (1897); **32**, 355 (1899); **33**, 893 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 41 (1890).

Die Gleichung: $R_3N + HA \rightleftarrows R_3NHA$
stellt diese Reaktion allgemein dar. Wählt man die Reaktion einer organischen Base mit einer organischen Säure zur Untersuchung, so gewinnt man dadurch eine Reihe von Vorteilen: Zunächst lässt sich eine Reaktion finden, deren Gleichgewicht in einem bequemen Messbereich liegt und nicht zu stark nach der einen Seite verschoben ist; ferner verändern organische Ionen das Lösungsmittel meist weniger stark, so dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in weitem Bereich seine Gültigkeit behält. Es lässt sich deshalb unter Umständen die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion mit der Affinitätskonstanten der Säure, der Base und eventuell des Salzes vergleichen. Schliesslich ist die Löslichkeit organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln eine grössere, so dass die Verwendung verschiedener Medien möglich wird.

Um eine so grosse Mannigfaltigkeit von Beziehungen in den Bereich des praktisch Messbaren zu bringen, muss allerdings die ternäre Stickstoffbase besondere Eigenschaften haben: sie muss, wie gesagt, mit der Säure, bzw. dem Ester usw. derart reagieren, dass das Gleichgewicht bestimmbar bleibt; sie muss zweitens sich gut neben dem Salze analysieren lassen.

Diese letzte Bedingung ist bei der von Menschutkin untersuchten Reaktion zwischen ternärer Stickstoffbase und Ester erfüllt; denn man konnte die freie Base ohne weiteres durch Titration bestimmen, weil die Reaktion so langsam verläuft, dass eine Verschiebung des Gleichgewichts während des Titrierens nicht zu befürchten ist. Hier liegt aber das Gleichgewicht stark auf der einen Seite.

Da nun die Absicht bestand, gerade ein solches Gleichgewicht in seiner ganzen Mannigfaltigkeit zu untersuchen, war man auf die Reaktion zwischen einer organischen Base und einer organischen Säure von passender, geringer Stärke angewiesen. Hier stellte sich nun zumeist eine analytische Schwierigkeit ein: die Reaktion mit der Säure verläuft praktisch momentan — wohl verursacht durch die stärkere elektrolytische Dissociation der Säure im Vergleiche zu der des Esters — und die Titration ergibt unter den günstigsten Bedingungen die Gesamtmenge der Base.

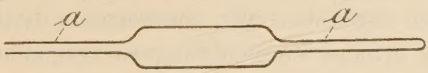
Es bot sich nun der Ausweg, eine feste Base zu verwenden, und das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen, wenn sie im Überschuss als Bodenkörper vorhanden ist; mit der Löslichkeit derselben ist dann der Gehalt an freier Base bestimmt. Allerdings darf die Löslichkeit nicht gross sein, damit man die van't Hoffschen Gesetze für Lösungen

anwenden darf, und auch die Menge des in den betreffenden Lösungsmitteln sich bildenden Salzes muss mässig sein, damit die Löslichkeit der freien Base durch die Gegenwart ihres Salzes nicht allzusehr geändert wird.

Die sämtlichen Bedingungen erfüllte am ehesten das Cinchonin (auch Strychnin und Brucin wären wohl verwendbar gewesen); dies Alkaloid reagiert zunächst als einsäuriges Basenanhydrid, indem es durch direkte Addition einbasischer Säuren binäre Salze bildet. Das Cinchoninmolekül enthält bekanntlich zwei tertiär gebundene Stickstoffatome, von denen aber nur eines in ausgeprägtem Masse die Eigenschaft besitzt, Salze zu bilden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das eine Stickstoffatom in einem Pyridin- (bzw. Piperidinring) enthalten ist und deshalb stärker basisch sich verhält als das andere, das den Charakter eines tertiären Amins trägt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Cinchonins sind derart, dass Alkohole (Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol wurden verwandt) und Aceton als Medien sich eignen; in Wasser und Äther ist es zu wenig löslich, um Messungen zu gestatten. Man kann das Cinchonin scharf als einsäurige Base titrieren; es ist also nicht zu befürchten, dass die schwach basischen Eigenschaften des zweiten Stickstoffatoms Verwicklungen ergeben.

II. Experimentelles.

Die Löslichkeit des Cinchonins in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde in der Weise bestimmt, dass jedesmal der feingepulverte Stoff mit dem Lösungsmittel zusammen in einem Thermostat von 25° 24 Stunden lang geschüttelt wurde; das Schüttelgefäss hatte die in beistehender Figur



wiedergegebene Gestalt. Seine Kapazität betrug 200 ccm. Die engern Rohre (*a*) waren von 8—9 mm lichter Weite. Nach dem Schütteln wurde die Spitze des Gefässes schnell abgebrochen, damit sich die Flüssigkeit während dieser Operation nicht abkühlte, dasselbe dann wieder mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen und eine Zeitlang in senkrechter Stellung im Thermostaten gelassen. Sobald die feste Substanz sich in der untern Spitze gesammelt hatte, wurden 20 ccm der darüberstehenden klaren Flüssigkeit abpipettiert und analysiert. Damit nichts von dem festen Pulver in die Pipette gesogen wurde, war an der letztern

mit einem kurzen Gummischlauch ein kleines, 2 mm lichtes, an seinem untern Ende nach oben gebogenes Glasrohr befestigt. Zur grössern Sicherheit befand sich noch ein winziger Baumwolleknäuel in der umgebogenen Spitze. Um zu prüfen, ob sich auch wirklich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde auch nach drei Tagen eine Titration ausgeführt: es ergab sich aber derselbe Wert der Löslichkeit wie nach 24 Stunden.

Die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Cinchonin und den Säuren gestaltete sich folgendermassen: eine abgewogene Menge der Säure — 0·01 bis 0·02 g-Mol — wurde in einem 100 ccm Masskolben in den betreffenden Lösungsmitteln aufgelöst. Bei allen Säuren, die hinreichend stark waren, um eine Titration mit Alkali zu gestatten, wurden 10 ccm der Lösung mit CO_2-freier Natronlauge ($^1/_{10}$-norm.) und Phenolphtaleïn als Indikator titriert, um auf diese Weise sowohl den Gehalt der Lösung zu kontrollieren, wie die Reinheit der Säure zu prüfen. Diese Titration war bei allen Säuren möglich, die an Stärke die Nitrophenole übertrafen.

80 ccm der noch übrigen Lösung wurden dann in das oben beschriebene Schüttelgefäss pipettiert, in dem sich schon 3—4 g festes Cinchonin befanden; wie bei den Löslichkeitsversuchen wurde die Flasche bei 25° 24 Stunden lang geschüttelt, nachdem die Spitze zugeschmolzen worden war.

Nach dem Schütteln blieb das Gefäss in senkrechter Stellung einige Minuten im Thermostaten, bis sich die Hauptmenge des Cinchonins in der untern Spitze gesammelt hatte. Dann liess man durch Neigen der Flasche Flüssigkeit in die obere Spitze laufen, um diese von etwa dort haftenden Cinchoninstäubchen zu befreien. Erst dann wurde nach einigen Minuten die Spitze abgeschnitten, das Gefäss, das natürlich die ganze Zeit im Thermostaten verblieben war, senkrecht in diesem aufgestellt und ein Probierrohr, um etwaige Verdampfung zu vermeiden, über die offene Spitze gestülpt.

Sobald die Lösung völlig klar war, wurde, wie bei den Löslichkeitsversuchen beschrieben worden ist, Flüssigkeit herauspipettiert, und zwar 10 ccm für eine vorläufige Titration, 20 ccm für die später zu besprechenden Leitfähigkeitsversuche. Zu den verbleibenden 40 ccm wurden 40 ccm des Lösungsmittels hinzugefügt, wodurch die ursprüngliche Säurekonzentration auf die Hälfte gebracht wurde, die Spitze zugeschmolzen und die Flasche wieder geschüttelt. In einigen Fällen wurde dies ein weiteres Mal wiederholt, so dass drei verschiedene Konzentrationen gemessen wurden. Im Falle der Zimt- und der Paraamido-

benzoesäure (Tabelle 9) wurde statt auf die Hälfte auf ein Drittel verdünnt; bei der Stearinsäure (Tabelle 9) wurden die Versuche mit abgewogenen Mengen gemacht.

Die Ausführung dieser Versuche erfordert offenbar genaue Kenntnis des in der Flasche zurückbleibenden Flüssigkeitsvolumens nach der Entfernung der drei genannten Flüssigkeitsmengen. Der Gebrauch des kleinen aufgebogenen Röhrchens, das an dem Ende der 20 ccm-Pipette befestigt war, so oft die Lösung für die genaue Analyse herausgehoben wurde, verursachte die vorübergehende Entfernung eines etwas grössern Flüssigkeitsvolumens. Damit dieser kleine Überbetrag an Lösung wieder vollständig in die Flasche zurückkam, wodurch die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge gerade den Wert von 40 ccm erhielt, wurden folgende Massregeln beobachtet:

Es wurde so viel Flüssigkeit in die Pipette gesogen, dass sie über der Marke stand und in dieser Höhe durch Zusammenquetschen eines oben befindlichen kleinen Gummischlauches gehalten wurde. Darauf wurde die Pipette so weit aus der Flasche gehoben, bis das obere Schlauchende, das die Verbindung mit dem Filtrierröhrchen besorgte, herausragte. Durch seitliches Zusammenquetschen des untern Schlauches, liess man neben der Pipettenspitze einen kleinen Luftkanal entstehen, so dass die Flüssigkeit aus dem krummen Röhrchen auslaufen konnte, während die Flüssigkeit in der Pipette durch den Luftabschluss am obern Ende nicht ausfliessen konnte; darauf wurde der untere Schlauch abgestreift und die Flüssigkeit auf die Marke eingestellt. Der kleine Baumwollpfropfen wurde mit einer Nadel herausgespiesst und wieder in die Flasche geworfen, während die in dem Knie des Röhrchens sich sammelnden Flüssigkeitstropfen ebendorthin geblasen wurden.

Dass nicht etwa Esterbildung eine bedeutende Fehlerquelle ausmache, wurde dadurch festgestellt, dass Lösungen je von Benzoesäure und Buttersäure in Methyl- und Äthylalkohol sofort nach dem Mischen, wie auch nach 24stündigem Schütteln im Thermostaten titriert wurden; es hatte eine Abnahme der Säurekonzentration von höchstens 0·2—0·4% stattgefunden: ein Zeichen, dass diese Fehlerquelle zu vernachlässigen ist.

Die Bestimmung des gesamten Cinchonins, das in der Lösung vorhanden war, konnte sehr leicht und genau nach der von Messner[1]) empfohlenen Methode ausgeführt werden, d. h. durch Titration mit Salzsäure und Lackmoid als Indikator.

Dies Messverfahren erlaubt eine Bestimmung des Cinchonins in

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 444 und 469.

alkoholischer Lösung selbst bei Anwesenheit eines grossen Überschusses einer Säure, wie sie genauer auch bei Abwesenheit der Säure nicht ausgeführt werden kann; allerdings darf diese nicht stärker als Essigsäure oder eine der höhern Homologen der Fettsäurereihe sein. Ich habe mich durch Vorversuche hiervon überzeugt, indem ich abgewogene Cinchoninmengen bei Gegenwart der für mich in Betracht kommenden Säuremengen in alkoholischer Lösung titrierte.

Da die Schärfe des Umschlages durch Wasser sehr ungünstig beeinflusst wird, wurde den zu titrierenden Lösungen ein gleiches Volumen Äthylalkohol zugefügt, damit diese nicht allzusehr durch die Titrationsflüssigkeit (*HCl*-Lösung) mit Wasser verdünnt wurden. Dies war bei den Amylalkohollösungen erst recht nötig, um sie mit Wasser mischbar zu machen.

Der Wunsch, die Schärfe des Umschlags nach Möglichkeit zu steigern, liess sich am besten durch folgendes Verfahren erfüllen: an der früher erwähnten 10 ccm-Portion des Reaktionsgemisches wurde eine angenäherte Cinchoninbestimmung mit $^1/_{10}$-norm. *HCl*-Lösung ausgeführt; auf Grund dieser Titration wurde nun zur genauen Messung die 20 ccm-Portion der Lösung mit 1 ccm einer konzentrierten *HCl*-Lösung aus einer 1 ccm-Pipette versetzt, und zwar war die Konzentration so gewählt, dass die zugefügte *HCl*-Menge ungefähr der zu verbrauchenden entsprach; zu diesem Behufe war eine abgestufte Folge von *HCl*-Lösungen hergestellt worden, z. B. $^1/_2$-norm., $^3/_4$-norm., normal, $^5/_4$-norm., $^7/_4$-norm., 2-norm. Die Endbestimmung geschah mit $^1/_{10}$-norm. *HCl* aus der Bürette. So war die zugefügte Wassermenge auf 3·5 ccm oder etwa 8 % im Maximum beschränkt, einer Konzentration, bei der noch ein scharfer Umschlag auftritt. Bei den Säuren, die an Stärke die Fettsäuren übertrafen (untersucht wurden Benzoe-, Metaoxybenzoe- und Zimtsäure), konnte die gesamte Cinchoninmenge nicht durch Titration bestimmt werden. Zuerst wurde versucht, die Lösungen zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand zu wägen und durch Abzug der bekannten vorhandenen Säuremenge den Cinchoningehalt festzustellen. Einige Vorversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass abgewogene Mengen Cinchonin und Säure in Äthylalkohol gelöst und in kleinen leichten Bechergläsern zur Trockne verdampft wurden; die Ergebnisse waren meist zufriedenstellend, in einigen Fällen war aber doch das Gewicht des Rückstandes um 2—4 mg geringer als das der abgewogenen Stoffmengen: ein Zeichen, dass sich Säure mit dem Lösungsmittel verflüchtigt hatte.

Es wurde deshalb anders verfahren: der Rückstand in den Becher-

gläsern wurde mit überschüssiger (2-norm.) Natronlauge unter Rühren erwärmt; die Säure ging in Lösung, und feinverteiltes Cinchonin schied sich ab. Nachdem die Flüssigkeit sich abgekühlt hatte, wurde das Cinchonin in einem gewogenen Goochtiegel abfiltriert, erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit reinem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagierte, bei 100° getrocknet und gewogen. Vorversuche ergaben ausgezeichnete Übereinstimmung, und es wurde deshalb diese analytische Methode zur Bestimmung des gesamten Cinchonins angewandt. Sie beruht auf der Schwerlöslichkeit des Cinchonins in Wasser; nach den Messungen von Hatcher[1]) löst sich ein Teil Cinchonin in 23000 Teilen Wasser. Diese Angabe war es, welche auf die Möglichkeit der Methode hinwies.

Die Leitfähigkeitsversuche wurden in einem Arrheniusschen Leitfähigkeitsgefäss ausgeführt; dies hatte zur Vermeidung von Oxydationswirkungen blanke Platinelektroden von etwa 7 qcm Fläche und 0·8 cm Abstand; die Dimensionen waren so gewählt, dass der Widerstand in passenden Grenzen blieb[2]); seine Kapazität wurde mit $^1/_{500}$-norm. *KCl*-Lösung bestimmt und im Laufe der Untersuchung mehrfach zur Kontrolle geprüft. Der Wert betrug 0·1169.

Bei sämtlichen Reaktionsgemischen ergaben sich in allen Lösungsmitteln scharfe Minima. Dagegen ergab sich die Leitfähigkeit der Säuren und des Cinchonins in den reinen Lösungsmitteln als so gering, dass sie neben der der Salze vernachlässigt werden konnte; selbst in Fällen, in denen sich nur wenig Salz gebildet hatte, und der grösste Teil der Säure frei in der Lösung war, durfte die beobachtete Leitfähigkeit lediglich dem dissociierten Teile des Salzes zugeschrieben werden. Aus diesem Grunde ist es auch statthaft, bei der Betrachtung des Gleichgewichts zwischen Säure, Base und Salz nur die Dissociation des letztern zu berücksichtigen.

III. Versuchsergebnisse.

Die zu untersuchenden Gleichgewichte waren also:

$$Cin + HA \rightleftarrows Cin\,HA$$

und:

$$Cin\,HA \rightleftarrows Cin\,H' + A'.$$

Hier bedeuten *Cin* freies Cinchonin, *HA* freie Säure, *Cin HA* nichtdissociiertes Cinchoninsalz, *Cin H'* Cinchoninkation, *A'* Säureanion. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ist:

---

[1]) Amer. Journ. Pharm. **74**, 136.

[2]) Siehe Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 400.

$$k_a = \frac{(Cin\,HA)}{(Cin).(HA)} \quad \text{und:} \quad k_e = \frac{(Cin\,H^{\cdot}).(A')}{(Cin\,HA)},$$

wobei die Umklammerung wie üblich die reagierenden Stoffe als Molkonzentrationen einführen mag.

Gesucht ist also: die Konzentration des freien Cinchonins, die der freien Säure, die des dissociierten und des nicht dissociierten Salzes.

Gegeben sind: die Konzentration des freien Cinchonins durch die Bestimmung seiner Löslichkeit in den reinen Lösungsmitteln, die Gesamtmenge des Cinchonins durch die Titration, die Gesamtmenge der Säure durch die Wägung, die Leitfähigkeit der Salzlösung.

Die Differenz zwischen der Gesamtmenge des Cinchonins und der Menge des freien Cinchonins ist nun gleich der im gesamten Salz enthaltenen Cinchoninmenge, wodurch die Menge des gesamten Salzes auch gegeben ist. Der Unterschied zwischen der gesamten Säuremenge und der im gesamten Salze vorhandenen Säuremenge ergibt ferner die Menge der freien Säure und natürlich (da das Volumen bekannt ist) deren Konzentration. Aus der gemessenen Leitfähigkeit und der gesamten Salzkonzentration findet man weiter das molare Leitvermögen der Salzlösung; zur Bestimmung des Dissociationsgrades γ bedarf man nur noch des molaren Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung.

Versuche, diesen Wert in den nichtwässerigen Lösungsmitteln direkt zu bestimmen, führten nicht zum Ziele. Es wurde deshalb ein indirekter Weg eingeschlagen, der sich auf folgende Beobachtungen gründet: Völlmer[1]) konnte die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für eine Reihe von Elektrolyten messen, und zwar in methyl- und äthylalkoholischer Lösung. Es ergab sich, dass das Verhältnis der Endleitfähigkeit irgend eines Salzes (für Säuren und wahrscheinlich auch für Basen gilt dies nicht) in wässeriger Lösung zu der in alkoholischer Lösung konstant ist und mit dem Verhältnis der in beiden Medien beobachteten Diffusionskonstanten des Elektrolyts übereinstimmt (Kawalki[2])). Diese Befunde stehen mit der Anschauung im Einklang, dass die Veränderung des Wertes der Endleitfähigkeit in einem andern Lösungsmittel lediglich von dem veränderten Reibungswiderstand der Ionen im neuen Medium abhängt, und eine Verallgemeinerung der genannten Versuchsergebnisse ist durchaus statthaft.

Es wurde demgemäss aus der Endleitfähigkeit des Cinchoninsalzes in Wasser, die aus den Beweglichkeiten der Säureanionen und der von

---

[1]) Wied. Ann. **52**, 328 (1894).
[2]) Wied. Ann. **52**, 300 (1894).

Bredig[1]) gemessenen Beweglichkeit des Cinchoninkations bestimmt wurde, die Endleitfähigkeit in Methyl-, bzw. Äthylalkohol durch Multiplikation mit dem Faktor 0·73, bzw. 0·34 erhalten, den Werten, wie sie von Völlmer[2]) angegeben sind.

Für die Säureanionen wurden die auf bekannte Weise[3]) berechneten Beweglichkeiten benutzt; nur für Trichlorphenol, Ortho- und Paranitrophenol wurde die von Hantzsch[4]) angegebene Endleitfähigkeit verwandt.

Wenn man bei Methyl- und Äthylalkohol noch gewisse Anhalte hat für die Berechnung der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung — auch die Werte anderer Autoren, Laszczynski[5]), Cohen[6]) u. a. weichen nicht stark von den Völlmerschen Werten ab —, so liegen die Verhältnisse beim Aceton ungünstiger. Die wohl zuverlässigste Untersuchung von Lemme[7]) ergab überhaupt keinen praktisch erreichbaren Grenzwert der Leitfähigkeit: noch bei einer Verdünnung von 1000000 war ein Anwachsen bemerkbar, obwohl die molekulare Leitfähigkeit ungefähr das Doppelte von der in Wasser betrug. Auch aus andern Gründen ist ein hoher Wert für λ_∞ zu erwarten; Thovert[8]) hat gefunden, dass die Diffusionskonstanten eines Stoffes (Phenol) in verschiedenen Lösungsmitteln umgekehrt proportional ist der Konstanten der innern Reibung in der betreffenden Flüssigkeit. Gilt dieser Satz in einem weitern Umfange, gilt ferner der schon erwähnte, von Kawalki[9]) gefundene Satz, dass sich Diffusionskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten wie die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, so ist bei der geringen innern Reibung des Acetons eine sehr grosse Endleitfähigkeit der Elektrolyte (die Zwei- bis Dreifache gegen Wasser) zu erwarten.

Im Widerspruch hierzu stehen Messungen von Laszczynski, Carrara[10]) u. a., die allerdings schon deswegen allein weniger Vertrauen verdienen wie die von Lemme, weil die Eigenleitfähigkeit ihres Acetons beträchtliche Werte zeigt. So findet Laszczynski für mehrere

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 321 (1894).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 415.
[4]) Ber. d. d chem. Ges. **32**, 3066 (1900).
[5]) Zeitschr f. Elektrochemie **2**, 55 (1895).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 5 (1898).
[7]) Beilage der Realschule zu Glauchau 1897.
[8]) Compt. rend. **138**, 481 (1904).
[9]) Loc. cit.
[10]) Gazz. chim. ital. **24**, 519 u. **27**, 207.

Salze (KJ, $NaCNS$, $AgNO_3$ u. a.) Endleitfähigkeiten, die sich zu denen in Wasser verhalten wie 1·32 : 1.

Wenn auf Grund dieser Angabe Dissociationsgrade für Aceton berechnet wurden, so geschah dies bloss, um einen ungefähren Anhalt zu haben über die Grössenordnung dieses Wertes.

Es sind somit alle für die Berechnung nötigen Daten gegeben, und man kann mit Hilfe des Dissociationsgrads $\gamma = \frac{\varkappa}{(G.S)\lambda_\infty}$, wo $\varkappa$ die gemessene spezifische Leitfähigkeit, (G.S.) die gesamte Salzkonzentration und λ_∞ die Endleitfähigkeit bedeuten, den Wert $k_e = \frac{\gamma^2 (G.S)}{1-\gamma}$ bestimmen und auf seine Konstanz prüfen.

In den folgenden Tabellen sind ausser den eben genannten Grössen $(G.S)$, $\varkappa$, λ_∞, γ und k_e noch der Wert $\lambda_{w\infty}$, die Endleitfähigkeit für Wasser angeführt.

Die verwendeten Stoffe stammten von Kahlbaum bis auf Trichlorphenol, das von Merck bezogen war. Die Eigenleitfähigkeit der drei untersuchten Lösungsmittel betrug $3{\cdot}61.10^{-6}$ für Methylalkohol, $2{\cdot}77.10^{-6}$ für Äthylalkohol, $1{\cdot}16.10^{-6}$ für Aceton.

Eine Berechnung von k_e durfte beim Aceton nicht vorgenommen werden, da ja die Werte für λ_∞ allzu unsicher sind. Dagegen sind die beim Methyl- und Äthylalkohol bestimmten k_e-Werte im Verhältnis zu der auf einige Prozente zu berechnenden Unsicherheit des λ_∞ genügend konstant. Andere Erfahrungen über die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in alkoholischen Lösungen sind nur in geringem Umfange bekannt: Carrara[1]) und Zelinsky und Krapiwin[2]) fanden es in Methylalkohol für einige organische Säuren bestätigt, Meyer Wildermann[3]) für die Trichloressigsäure und neuerdings Godlewski[4]) für eine Reihe mittelstarker organischer Säuren in Äthylalkohol. Bei allen untersuchten Salzen[5]) hatte das Verdünnungsgesetz auch in den Alkoholen seine Gültigkeit verloren.

Wenn dies hier bei den Cinchoninsalzen nicht der Fall ist, so dürften zwei Umstände daran schuld sein: erstens bewegt sich der Dissociationsgrad in ziemlich engen Grenzen und ist verhältnismässig klein;

[1]) Gazz. chim. ital. **26,** 119 (1896).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21,** 35 (1896).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14,** 247 (1894).

[4]) Bull. de l'Acad. de Science de Cracovie 1904, 239.

[5]) Siehe u. a. Schapire, Zeitschr. f. physik. Chemie **49,** 513 (1904), wo auch weitere Literatur angegeben ist.

Tabelle 1. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_∞	γ	k_e
Benzoesäure	0·0975	0·00117	59·2	43·2	0·278	0·011
Buttersäure	0·0966	0·001244	58·7	42·9	0·300	0·012
„	0·0489	0·000896			0·427	0·016
Trichlorphenol	0·1236	0·00995	63·8	46·7	0·172	0·0044
„	0·0616	0·000739			0·257	0·0055
o-Nitrophenol	0·0371	0·000609	62·8	45·8	0·358	0·0074
„	0·0194	0·000440			0·495	0·0094
p-Nitrophenol	0·0369	0·001021	62·8	45·8	0·604	0·033
„	0·0201	0·000684			0·743	0·043

Tabelle 2. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_∞	γ	k_e
Benzoesäure	0·0730	0·0001102	59·2	19·7	0·0766	0·00046
„	0·0371	0·0000815			0·111	0·00052
„	0·0185	0·0000583			0·156	0·00054
p-Oxybenzoesäure	0·0760	0·00007575	58·9	19·6	0·0508	0·00021
„	0·0377	0·0000564			0·0764	0·00024
„	0·0193	0·00004124			0·109	0·00026
Buttersäure	0·0641	0·0001129	58·7	19·6	0·0898	0·00057
„	0·0325	0·00008116			0·127	0·00062
„	0·0168	0·00005705			0·173	0·00061
Trichlorphenol	0·0900	0·00009685	63·8	21·3	0·0505	0·00024
„	0·0450	0·00007271			0·0759	0·00028
o-Nitrophenol	0·0230	0·0000557	62·8	21·0	0·115	0·00035
„	0·0112	0·0000388			0·165	0·00037
p-Nitrophenol	0·0148	0·0001511	62·8	21·0	0·486	0·0068
„	0·0076	0·0000916			0·574	0·0059

Tabelle 3. Lösungen in Aceton.

Säure	(G. S)	$\varkappa$	$\lambda_{w\infty}$	λ_∞	γ
Benzoesäure	0·0246	0·0000074	59·2	78·1	0·004
„	0·0101	0·0000033			0·0042
Buttersäure	0·0141	0·0000086	58·7	77·4	0·008
„	0·0060	0·0000051			0·011
Trichlorphenol	0·0411	0·0000327	63·8	84·2	0·010
„	0·0196	0·0000192			0·013
o-Nitrophenol	0·0028	0·0000219	62·8	82·9	0·094
„	0·0016	0·0000101			0·076
p-Nitrophenol	0·0077	0·0002852	62·8	82·9	0·44
„	0·0033	0·0001197			0·43

zweitens sind Kation und Anion organische Radikale, und man darf, wie erwähnt, wohl sagen, dass anscheinend organische Ionen nicht in dem Masse durch Veränderung des Mediums die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes aufheben, wie es anorganische tun; konnten doch Rothmund und Drucker[1]) z. B. für die starke Pikrinsäure noch befriedigende Konstanten berechnen.

Mit Hilfe des gefundenen Dissociationsgrades ergibt sich die Konzentration des nicht dissociierten Cinchoninsalzes zu $(Cin\,HA) = (1-\gamma)\,(G.\,S)$, und es lässt sich nun die Konstante des Gleichgewichtes $\frac{(Cin\,HA)}{(Cin)\,(HA)} = k_a$, die „additive" Konstante, bestimmen. Die Konzentration des freien Cinchonins wurde, wie schon erwähnt, durch Löslichkeitsversuche bestimmt, deren Ausführungsart oben beschrieben wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen. Die Versuchstemperatur betrug 25°.

Tabelle 4.

	Verdampfung und Abwägung des Rückstandes	durch Titration
Methylalkohol	0·9245 g pro 100 ccm oder 0·0314 -norm.	0·03143-norm.
Äthylalkohol	0·692 g pro 100 ccm oder 0·02354-norm.	0·0235-norm.
Isoamylalkohol		0·0300-norm.
Aceton	0·0715 g pro 100 ccm oder 0·0024 -norm.	0·0025-norm.
Äther	0·040 g pro 100 ccm oder 0·0014 -norm.	0·0014-norm.

Die folgenden Tabellen führen unter *(G. HA)* die gesamte Säurekonzentration, unter (G. *Cin*) die gesamte Cinchoninkonzentration; die übrigen Abkürzungen sind bereits erwähnt worden. Die Konzentrationen sind alle in Molen pro Liter gerechnet; die Temperatur betrug 25°.

Tabelle 5. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·1001	0·1289	0·0314	0·0026	0·0704	860
Buttersäure	0·1107	0·1280	„	0·0141	0·0676	150
„	0·0554	0·0803	„	0·0065	0·0280	140
Trichlorphenol	0·1668	0·1550	„	0·0432	0·1023	75
„	0·0834	0·0930	„	0·0218	0·0458	66
o-Nitrophenol	0·2000	0·0685	„	0·1629	0·0238	4·6
„	0·1000	0·0508	„	0·0806	0·0098	3·9
p-Nitrophenol	0·2000	0·0683	„	0·1631	0·0146	2·8
„	0·1000	0·0515	„	0·0799	0·0052	2·1

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827 (1903).

Tabelle 6. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·0800	0·0965	0·0235	0·0070	0·0674	420
„	0·0400	0·0606	„	0·0029	0·0329	480
„	0·0200	0·0420	„	0·0015	0·0156	440
p-Oxybenzoesäure	0·0976	0·0995	„	0·0216	0·0721	140
„	0·0488	0·0612	„	0·0111	0·0348	130
„	0·0244	0·0428	„	0·0051	0·0172	140
Buttersäure	0·0892	0·0876	„	0·0251	0·0578	98
„	0·0446	0·0560	„	0·0121	0·0284	100
„	0·0223	0·0403	„	0·0055	0·0139	110
Trichlorphenol	0·1461	0·1135	„	0·0900	0·0854	81
„	0·0731	0·0685	„	0·0450	0·0416	63
o-Nitrophenol	0·2000	0·0465	„	0·1770	0·0203	4·9
„	0·1000	0 0347	„	0·0888	0·0093	4·5
p-Nitrophenol	0·2000	0·0383	„	0·1852	0·0076	1·7
„	0·1000	0·0311	„	0·0924	0·0032	1·5

Tabelle 7. Lösungen in Aceton.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(*HA*)	$(1-\gamma)$ (G. *S*)	k_a
Benzoesäure	0·050	0·0270	0·0024	0·0254	0·0245	400
„	0·020	0·0125	„	0·0099	0·0100	420
Buttersäure	0·097	0·0165	„	0·0829	0·0140	70
„	0·0485	0·0084	„	0·0425	0·0059	61
Trichlorphenol	0·100	0·0435	„	0·0589	0·0407	360
„	0·050	0·0220	„	0·0304	0·0194	260
o-Nitrophenol	0·200	0·0052	„	0·1972	0·0026	5·3
„	0·100	0·0040	„	0·0984	0·0015	6·2
p-Nitrophenol	0·200	0·0101	„	0·1923	0·0043	9·3
„	0·100	0·0057	„	0·0967	0·0019	8·2

Die Konstanz der Werte k_a für verschiedene Konzentrationen ist eine befriedigende.

In den folgenden Tabellen sind nun noch Messungen angeführt, zu denen keine Leitfähigkeitsversuche angestellt worden waren. (Als diese Untersuchung begonnen wurde, dachte man nicht daran, dass der Dissociationsgrad des Cinchoninsalzes derart sei, dass eine elektrische Bestimmung der Konzentration des nicht dissociierten Salzes notwendig werden würde; als sich dies im Laufe der Arbeit herausstellte, hinderten äussere Gründe daran, für alle schon untersuchten Säuren die Leitfähigkeitsmessungen anzustellen, und es wurden nur die schon angeführten, die sich ihrer Stärke nach über den ganzen Messbereich verteilten, untersucht.) Die angegebenen Zahlen stellen die unmittel-

baren Versuchsergebnisse dar; eine auf Grund gewisser Extrapolationen mögliche Berechnung von k_a soll später folgen.

Tabelle 8. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
Zimtsäure	0·0684	0·0980	0·0314	0·0666	0·0018
p-Amidobenzoesäure	0·0882	0·1090	„	0·0776	0·0106
m-Nitrophenol	0·1001	0·0393	„	0·0079	0·0922
o-Kresol	0·2450	0·0389	„	0·0075	0·2375

Tabelle 9. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
m-Oxybenzoesäure	0·0658	0·0813	0·0235	0·0578	0·008
Zimtsäure	0·0916	0·1030	„	0·0795	0·0121
„	0·0305	0·0510	„	0·0275	0·0030
Caprinsäure	0·1002	0·0987	„	0·0752	0·0250
Stearinsäure	0·0919	0·0865	„	0·0630	0·0289
„	0·0459	0·0567	„	0·0332	0·0127
„	0·0234	0·0416	„	0·0181	0·0053
p-Amidobenzoesäure	0·0713	0·0695	„	0·0460	0·0253
„	0·0238	0·0395	„	0·0160	0·0078
m-Nitrophenol	0·1001	0·0259	„	0·0024	0·0977
o-Kresol	0·2410	0·0275	„	0·0040	0·2370

Tabelle 10. Lösungen in Amylalkohol.

Säure	(G. *HA*)	(G. *Cin*)	(*Cin*)	(G. *S*)	(*HA*)
o-Nitrophenol	0·1000	0·0442	0·300	0·0142	0·0858
m-Nitrophenol	0·1000	0·0340	„	0·0040	0·0960
p-Nitrophenol	0·1000	0·0380	„	0·0080	0·0920
o-Kresol	0·2000	0·0362	„	0·0062	0·1938

IV. Erörterung der Ergebnisse.

Die beiden untersuchten Gleichgewichte:

$$Cin + HA \rightleftarrows Cin\,HA$$
$$Cin\,HA \rightleftarrows Cin\,H' + A'$$

lassen sich nun in einer Weise miteinander verknüpfen, wie es zuerst von Rothmund[1]) in ähnlichen Fällen, z. B. dem des Salmiaks, geschehen ist, wo neben der „additiven“ Reaktion im Gasraum:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31,** 69 (1899).

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

noch die elektrolytische:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + Cl'$$

im Wasser tritt.

Es lässt sich dann eine Reihe von Gleichgewichten angeben, die so beschaffen sind, dass eine multiplikative Vereinigung der Konstanten den Wert eins ergibt.

In dem hier untersuchten Falle können folgende Gleichgewichte in Betracht gezogen werden:

1. $Cin\,HA \rightleftarrows Cin\,H^{\cdot} + A'$ bzw. $\frac{(Cin\,H^{\cdot})\cdot(A')}{(Cin\,HA)} = k_e$

2. $Cin\,H^{\cdot} \rightleftarrows Cin + H^{\cdot}$ „ $\frac{(Cin.)\,(H^{\cdot})}{(Cin\,H^{\cdot})} = k_i$

3. $H^{\cdot} + A' \rightleftarrows HA$ „ $\frac{(H^{\cdot})\cdot(A')}{(HA)} = k_s$

4. $Cin + HA \rightleftarrows Cin\,HA$ „ $\frac{Cin\,HA}{(Cin)\,(HA)} = k_a$

Wie man leicht ersieht, ist: $\frac{k_a\ k_e\ k_i}{k_s} = 1$.

Symmetrischer wäre es, wenn man den reziproken Wert von k_s nähme, damit das Produkt der Konstanten gleich 1 wird. Aber es ist auf die Symmetrie verzichtet worden, weil in dem obengenannten Ausdruck k_s die Bedeutung einer Affinitätskonstante in dem betreffenden Lösungsmittel hat. k_e und k_a sind die gemessenen Konstanten; k_s ist die Affinitätskonstante der Säure in dem betreffenden Lösungsmittel, k_i die Konstante, die das Gleichgewicht zwischen Cinchonin und Cinchoninion regelt, die Ionisierungskonstante des Cinchonins. Die beiden letzten Grössen sind unbekannt, da aber k_i für ein und dasselbe Lösungsmittel gleich bleibt, während verschiedene Säuren untersucht wurden, so lässt sich eine der Affinitätskonstanten der Säuren proportionale Grösse finden, nämlich $k_a . k_e = \frac{k_s}{k_i}$.

Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelwerte der Konstanten k_e und k_a, dann $k_S = k_a . k_e = \frac{k_s}{k_i}$, die Affinitätskonstanten der Säuren in Wasser $k_{w}s$ und den Quotienten $\frac{k_S}{k_{w}s}$, der ja dem Verhältnis $\frac{k_s}{k_{w}s}$ proportional ist.

Die Werte der Affinitätskonstanten der Nitrophenole sind mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet, da die Messungen von Bader[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 289 (1890).

und Hantzsch[1]) schlecht übereinstimmen, besonders bei dem Orthonitrophenol. Da die Stoffe leicht rein darzustellen sind, die Konstanz bei beiden Stoffen eine gute ist, bleibt die Ursache der Abweichung schwer erklärlich. Für den Hantzschschen Wert spricht der Umstand, dass er bei einer Wiederholung bestätigt wurde, gegen ihn, dass er sogar etwas kleiner ist, als der Wert für Paranitrophenol, während sonst die Nitrogruppe in Orthostellung den sauren Charakter besonders stark erhöht. Da eine Entscheidung nicht möglich war, sind beide Werte in den Tabellen angegeben, die eingeklammerten sind die von Bader gefundenen.

Die Affinitätskonstante des Trichlorphenols wurde von Hantzsch[2]) gemessen, die der übrigen Säuren von Ostwald.

Tabelle 11. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	k_e	k_a	k_S	$k_w s$	$\frac{k_S}{k_w s}$
Benzoesäure	0·011	860	9·2	0·0060	1500
Buttersäure	0·014	150	2·0	0·0015	1400
Trichlorphenol	0·0050	70	0·36	0·00011	3200
o-Nitrophenol	0·0084	4·3	0·035	0·0000075	4700
				(0·0000420)	(830)
p-Nitrophenol	0·038	2·5	0·091	0·0000096	9400
				(0·0000120)	(7500)

Tabelle 12. Lösungen in Äthylalkohol.

Säure	k_e	k_a	k_S	$k_w s$	$\frac{k_S}{k_w s}$
Benzoesäure	0·00051	440	0·22	0·0060	37
p-Oxybenzoesäure	0·00024	140	0·033	0·0029	12
Buttersäure	0·00060	100	0·061	0·0015	41
Trichlorphenol	0·00026	72	0·019	0·00011	170
o-Nitrophenol	0·00037	4·7	0·0018	0·0000075	230
				(0·0000420)	(42)
p-Nitrophenol	0·0064	1·6	0·010	0·0000096	1100
				(0·0000120)	(860)

Es ergibt sich unverkennbar aus diesen Tabellen, dass die Affinitätskonstanten der Säuren in alkoholischen Lösungen, die ja k_S proportional sind, in grobem Umriss mit denen in wässeriger Lösung parallel gehen. Nur das Paranitrophenol fällt stark heraus. Für dies

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1900).

[2]) Loc. cit.

Verhalten bietet sich aber eine befriedigende Erklärung: Hantzsch[1]) hat das Paranitrophenol als Pseudosäure[2]) gekennzeichnet; die Hydrolyse des Natriumsalzes erwies sich als geringer als die des Natriumsalzes des Trichlorphenols, obwohl letzteres eine zehnmal grössere Affinitätsgrösse besitzt. Die beobachtete Abweichung des Paranitrophenols liegt, wie man aus Tabelle 11 und 12 ersieht, im richtigen Sinne: die aus den am Salze ausgeführten Messungen abgeleitete Affinitätsgrösse der Säure ist grösser als wie man sie nach der im Wasser gefundenen Affinitätsgrösse hätte erwarten sollen; der berechnete Wert entspricht also dem Isonitrostoffe, während der in Wasser gemessene dem Nitrostoffe entspricht.

Es liegt nun weiter nahe, die je in den beiden Lösungsmitteln gefundenen, experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten der elektrolytischen Dissociation miteinander zu vergleichen und zu prüfen, ob das Verhältnis von Stoff zu Stoff dasselbe bleibt oder sich stark ändert; in erstem Falle könnte man von einer charakteristischen „dissociierenden Kraft“ eines Lösungsmittels reden, die von der Natur des gelösten Stoffes praktisch unabhängig ist; in letzterm Falle ist dies nicht möglich. Der Umstand, dass eine Parallelität zwischen den Affinitäten der Säuren in Wasser und je in den Alkoholen besteht, machen die erste Möglichkeit wahrscheinlich.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Konstanten k_v in Methyl- und Äthylalkohol und ihr Verhältnis zusammengestellt:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3084 (1900).

[2]) Die Frage, wieweit die Hantzschsche Auffassung der Pseudosäuren gültig ist, braucht hier nicht erörtert zu werden. Experimentelle Tatsache ist es, dass eine Gruppe von Salzen und den entsprechenden Säuren sich durch eine Reihe von Erscheinungen von gewöhnlichen Salzen und Säuren unterscheiden. Besteht auch die Kritik Kauffmanns (Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 618. 1904) zu Recht, dass die Annahme zweier Isomeren, die im Gleichgewicht miteinander stehen, die Abweichungen vom gewöhnlichen Verhalten nicht erklärt, so scheint es wohl denkbar, dass es sich um eine Frage von Reaktionsgeschwindigkeiten handelt. Nimmt man an, dass sich nur der nichtdissociierte Isonitrostoff messbar rasch in den Nitrostoff verwandelt, so wird nur in Lösungen der wenig dissociierten Wasserstoffverbindung die Umwandlung schnell erfolgen. In Lösungen der relativ stark dissociierten Salze ist so wenig von dem undissociierten Isonitrostoff vorhanden, dass die Umwandlung langsam erfolgt. Es steht diese Anschauung im Einklang mit den Beobachtungen Dimroths (Lieb. Ann. **335**, 1), dass es sich auch bei der Umwandlung eines tautomeren Stoffes aus der Enol- in die Ketoform um eine Reaktion des undissociierten Stoffes handelt. Allerdings wären unter diesen Umständen zeitliche Änderungen der Lösungen von Isonitrosalzen, ihrer Leitfähigkeit usw. zu erwarten.

Tabelle 13.

Säure	k_e Methylalkohol	k_e Äthylalkohol	$\frac{k_e \text{ Methylalkohol}}{k_e \text{ Äthylalkohol}}$
Benzoesäure	0·011	0·00051	22
Buttersäure	0·014	0·00060	23
Trichlorphenol	0·0050	0·00026	19
o-Nitrophenol	0·0084	0·00037	23
p-Nitrophenol	0·038	0·0064	6

Bis auf den Wert für Paranitrophenol ist das Verhältnis $\frac{k_e \text{ Methylalkohol}}{k_e \text{ Äthylalkohol}}$ so gut wie konstant; das Herausfallen des genannten Wertes kann nicht wundernehmen: der Umstand, dass es sich um eine Pseudosäure handelt, um einen Stoff, der chemische Umlagerungen erfährt, lässt spezifische Einflüsse des Lösungsmittels voraussehen.

Zur Bekräftigung der eben gefundenen Beziehung lassen sich auch noch Versuche von zwei unabhängigen Beobachtern heranziehen: wie schon erwähnt, fanden Zelinsky und Krapiwin[1]) für Trichloressigsäure in methylalkoholischer Lösung das Verdünnungsgesetz erfüllt, indem das Verhältnis der molaren Leitfähigkeiten für zwei aufeinander folgende Verdünnungen praktisch konstant ist, bzw. schwach abnimmt mit steigender Verdünnung und dem Werte $\sqrt{2} = 1{\cdot}41$ nahe liegt (es wurde stets auf die Hälfte verdünnt); das gleiche Ergebnis erhielt Meyer Wildermann[2]) für dieselbe Säure in Äthylalkohol.

Um die Affinitätskonstanten berechnen zu können, bedarf es der Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Die von Völlmer[3]) u. a. gefundene Beziehung gilt nur für Salze; Säuren zeigen eine beträchtlich grössere Abnahme der Endleitfähigkeit in alkoholischer Lösung, was sich aus einer starken Verkleinerung der Beweglichkeit des Wasserstoffions erklärt. Für Methylalkohol lag kein recht zuverlässiger Wert für die Beweglichkeit des Wasserstoffions vor; da aber die Leitfähigkeitsmessungen von Zelinsky und Krapiwin in einem beträchtlichen Bereich das Verdünnungsgesetz erfüllen, und die molaren Leitfähigkeiten selbst mit der Verdünnung sich stark ändern, so konnte durch Kombination je zweier Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Verdünnungen (solche von aufeinanderfolgenden Verdünnungen wurden nicht kombiniert) λ_∞ berechnet werden; es ergaben sich Zahlen, die zwischen 62 und 77 schwankten. Bei Verwendung von $\lambda_\infty = 70$ ergab sich eine befriedigende Konstanz, wie die folgende Tabelle zeigt.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Tabelle 14.

v	λ	k
16	3·877	0·00020
32	5·359	0·00020
64	7·374	0·00019
128	10·14	0·00019
256	13·86	0·00019
512	18·77	0·00019
1024	25·07	0·00020
		Im Mittel: 0·00019

Die Temperatur betrug 25°.

Die Messungen Meyer Wildermanns an der Trichloressigsäure in äthylalkoholischer Lösung liegen in einem engern Bereich, und die molaren Leitfähigkeiten ändern sich so wenig mit der Verdünnung, dass die Berechnung von λ_∞ durch Kombination zweier Messungen mit sehr grossen Fehlern behaftet ist (man erhält Werte, die zwischen 20 und 70 liegen). Man kann sich aber einer experimentellen Bestimmung Meyer Wildermanns[1]) bedienen, der die Endleitfähigkeit für Salzsäure bei 18° in Äthylalkohol gemessen hat; es berechnet sich daraus eine Beweglichkeit des Wasserstoffions von 32 (ein Wert, den auch Godlewski[2]) verwandt hat); nimmt man einen Temperaturkoeffizienten von etwa 0·02 an, und betrachtet man die Völlmerschen Regelmässigkeiten auch bei dem Trichloracetion für gültig, d. h., berechnet man dessen Beweglichkeit durch Multiplikation des für Wasser geltenden Wertes mit 0·34, so wird für die Trichloressigsäure in Äthylalkohol λ_∞ = ca. 50 bei 25°. Die Konstanz der so gefundenen Werte genügt, wie die folgende Tabelle zeigt, wenigstens für grössere Verdünnungen.

Tabelle 15.

v	λ	k
15·58	0·761	0·000015
31·15	1·020	0·000014
62·30	1·374	0·000013
124·60	1·918	0·000012
249·20	2·690	0·000012
498·40	3·764	0·000012
996·90	5·343	0·000013
		Im Mittel: 0·000013

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit. S. 243.

Das Verhältnis von $\frac{k_{\text{Methylalkohol}}}{k_{\text{Äthylalkohol}}}$ ergibt sich zu $\frac{0{\cdot}000190}{0{\cdot}000013} = 15$, was der Grössenordnung nach sehr wohl mit dem aus Tabelle 13 sich ergebenden Wert von etwa 22 übereinstimmt.

Sprechen alle diese Zusammenhänge für das Bestehen einer bestimmten „dissociierenden Kraft" der Lösungsmittel, die vom gelösten Stoff unabhängig ist, so darf nicht verkannt werden, dass es sich hier nur um einen Grenzfall handelt. Aus den Untersuchungen Waldens[1]), Zanninovich-Tessarins[2]) u. a. ist die grosse Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zur Genüge bekannt und der grosse Einfluss von chemischer Wechselwirkung, Association usw. in die Augen springend. Auch bei so nahe verwandten Stoffen, wie es Wasser und die Alkohole sind, waren bisher die Abweichungen vom erwarteten Verhalten — dass die Dissociation vor allem eine Funktion des Lösungsmittels ist, und die Reihenfolge der Dissociationkonstanten verschiedener Stoffe in verschiedenen Medien dieselbe ist — offenkundiger als die Regel. Sieht man von den Salzen ab, die sich ja auch in Wasser nicht normal verhalten, so fand doch Godlewski[3]), der, wie erwähnt, für eine Reihe mittelstarker Säuren in Äthylalkohol eine gute Konstanz der Affinitätsgrössen beobachtete, dass die Reihenfolge derselben ziemlich stark von der in wässeriger Lösung abwich. Meyer Wildermann[4]) bemerkte, dass die in Wasser stark dissociierte β-Resorcylsäure in Äthylalkohol weniger dissociiert war als die Dichloressigsäure, Schall[5]), Wakeman[6]) u. a. geben an, dass der Ersatz des Lösungswassers durch Methyl- und Äthylalkohol die Dissociationsgrade der Säuren ganz verschieden beeinflusst.

So entschieden der Widerspruch dieser Ergebnisse mit dem Resultat dieser Untersuchung ist, so verliert er an Gewicht, wenn man die untersuchten Säuren näher ins Auge fasst. Scheidet man dann alle mehrbasischen Säuren aus, ferner solche, bei denen eine Umlagerung in Isomere möglich ist, also Nitrostoffe usw., d. h. alle Säuren, bei denen das Lösungsmittel ausser dem dissociierenden Einfluss noch einen solchen auf die chemische Eigenart des gelösten Stoffs auszuüben droht, so zeigt sich, dass die Abweichungen von der Parallelität der Reihen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 251 (1896).
[3]) Loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 244 (1894).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 701 (1894).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 49 (1893).

folge in verschiedenen Lösungsmitteln gar nicht so gross ist. Meyer Wildermann[1]) findet im Dissociationsgrad die Folge: Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Essigsäure in Wasser sowohl wie in Äthylalkohol. Und auch bei Godlewski[2]) erweist sich das Verhältnis der Affinitätskonstanten in Wasser und Äthylalkohol bei den Säuren: Cyan-, Chlor-, Bromessigsäure und Salicylsäure als eine Grösse, die nur in engen Grenzen variiert, wenn auch die Reihenfolge etwas verschoben erscheint; dies ist aber bei Säuren von so wenig verschiedenen Affinitätskonstanten kaum verwunderlich.

Als bedeutsame Ergänzung und Erweiterung der auf diesem Gebiete vorhandenen Versuchsergebnisse muss noch die Untersuchung von Goldschmidt und Salcher[3]) genannt werden. Diese Forscher fanden, dass das, was man als Stärke der Basen in Anilinlösung definieren kann, nicht nur mit ihrer Stärke in Wasser parallel geht, sondern dass das Verhältnis der Affinitätsgrössen das gleiche bleibt. Ein Mass der Stärke der Basen ergab sich in Anilinlösung auf folgendem Wege: die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidostoffen in Amidoazostoffe in Anilinlösung, bzw. basischen Lösungsmitteln überhaupt, wird bekanntlich durch anwesendes Anilinsalz katalytisch beschleunigt, und zwar ist die Geschwindigkeitskonstante der vorhandenen Anilinsalzkonzentration proportional. Löst man ein Salz einer andern Base, das keinen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ausübt, im Anilin auf, so verteilt sich die Säure des Salzes zwischen dem Anilin und der andern Base. Die Menge des gebildeten Anilinsalzes ergibt sich aus der Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des Diazoamidostoffs in den Amidoazostoff; da die ursprüngliche Menge des Salzes der andern Base gegeben ist, kennt man in der aminolytischen Gleichung:

$$\text{Salz} + \text{Anilin} = \text{Anilinsalz} + \text{Base},$$

bzw.:

$$K = \frac{(\text{Salz}) \,.\, (\text{Anilin})}{(\text{Anilinsalz}) \,.\, (\text{Base})}$$

alle Grössen, denn die Anilinkonzentration ist konstant, die Konzentration der freien Base ist der des Anilinsalzes gleich, und die des Salzes ist gleich der Differenz der ursprünglichen Konzentration und der des Anilinsalzes. Diese Grösse K kann als relatives Mass der Stärke der Basen in Anilinlösung angesehen werden; als stärkste ist diejenige Base

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 244 (1894).
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899).

definiert, die sich vom Anilin die wenigste Säure nehmen lässt, oder, was dasselbe ist, die in Anilinlösung am meisten Salz zu bilden vermag. Und die so definierte Stärke erweist sich, wie gesagt, der in wässeriger Lösung elektrolytisch definierten proportional.

Bemerkenswert ist nun, dass man auch in den hier untersuchten Fällen die Stärke der Säuren durch ihre Fähigkeit in den untersuchten Lösungsmitteln, Alkoholen und Aceton, Salz zu bilden, definieren könnte, um eine Reihenfolge zu erhalten, die mit der in wässeriger Lösung gefundenen übereinstimmt. Es liegt dies daran, dass, wie eine Betrachtung der Tabellen 1 und 2 zeigt, die elektrolytische Dissociationskonstante des Salzes nur sehr wenig mit der Natur der Säure variiert; es bleibt daher im Ausdruck:

$$k_a k_e = \frac{k_s}{k_i}$$

k_e praktisch konstant, daher:

$$k_a = \frac{k_s}{k_e k_i} = \alpha k_s .$$

Es ist aber: $$k_a = \frac{(\text{Cinchoninsalz})}{(\text{Freies Cinchonin})\,(\text{Freie Säure})}$$

und stellt also die Salzbildungsfähigkeit dar. Man könnte die Ursache für dieses Verhalten darin sehen, dass ja allgemein der Dissociationsgrad der Salze sich in weit engern Grenzen bewegt, als der der Säuren und Basen.

Die folgenden Tabellen enthalten die früher in den Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Messungen, in denen k_a, bzw. k_s nicht berechnet worden war, weil die elektrolytische Konstante unbekannt war.

Tabelle 16. Lösungen in Methylalkohol.

Säure	k_a	$k_w s$	$\frac{k_a}{k_w s}$
Zimtsäure	800	0·0035	230000
p-Oxybenzoesäure	320	0·0029	110000
p-Amidobenzoesäure	160	0·001 ?	160000
m-Nitrophenol	0·9	0·000009	100000
o-Kresol	0·3	0·0000042	71000

Säure	k_a	$k_w s$	$\frac{k_a}{k_w s}$
Tabelle 17. Lösungen in Äthylalkohol.			
m-Oxybenzoesäure	280	0·0087	32000
Zimtsäure	260	0·0035	88000
„	350		
p-Oxybenzoesäure	140	0·0029	49000
„	130		
„	140		
Caprinsäure	130	—	—
Stearinsäure	85	—	—
„	99		
„	99		
p-Amidobenzoesäure	70	0·001 ?	78000
„	87		
m-Nitrophenol	0·69	0·000009	77000
o-Kresol	0·52	0·0000042	120000
Tabelle 18. Lösungen in Isoamylalkohol.			
o-Nitrophenol	5·5	0·0000075 (0·0000420)	730000 (130000)
m-Nitrophenol	1·4	0·0000090	150000
p-Nitrophenol	2·9	0·0000096 (0·0000120)	300000 (240000)
o-Kresol	1·0	0·0000042	240000
Tabelle 19. Lösungen in Aceton.			
Benzoesäure	410	0·006	68000
Buttersäure	66	0·0015	44000
Trichlorphenol	310	0·0001	3100000 ?
o-Nitrophenol	5·9	0·0000075 (0·0000420)	790000 ? (140000)
p-Nitrophenol	8·8	0·0000096 (0·0000120)	920000 ? (730000)

Zu den Tabellen sei noch bemerkt: bei den Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol wurden aus dem Mittelwerte der Dissociationskonstanten auch für die andern Säuren Dissociationsgrade berechnet und die Konzentration des undissociierten Salzes darnach bestimmt. Die Reihenfolge ändert sich nicht, wohl aber wird die Konstanz der Werte für verschiedene Konzentrationen derselben Säure erheblich verbessert.

Bei dem Isoamylalkohol wurde die Konzentration des Gesamtsalzes der des undissociierten gleich gesetzt, während für das Aceton nur die in Tabelle 3 angegebenen Zahlen genommen zu werden brauchten. Die eingeklammerten Zahlen geben bei den Nitrophenolen die Messungen Baders[1]) an; das Metanitrophenol und das Orthokresol sind bloss von diesem Autor bestimmt worden. Die andern Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung entstammen Ostwalds Messungen; der Wert für Paraamidobenzoesäure ist unsicher; es zeigte sich ein Ansteigen der Konstanten, was wahrscheinlich von der amphoteren Natur dieses Stoffs herrührt. Für Caprin- und Stearinsäure sind Dissociationskonstanten nicht messbar; vergleicht man aber die k_a-Werte mit dem der Buttersäure:

Buttersäure	100
Caprinsäure	130
Stearinsäure	92

so sieht man, dass sie sich nur wenig voneinander unterscheiden; es entspricht dies der Tatsache, dass auch in wässeriger Lösung die Affinitätsgrössen der Fettsäuren um einen Mittelwert schwanken. Die Werte von $k_a = \frac{(\text{Cinchoninsalz})}{(\text{Cinchonin})\,(\text{Säure})}$ zeigen also allein schon völlige Parallelität mit den Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung. Nur bei dem Aceton ist die Parallelität beträchtlich schlechter, was aber bei dem in jeder Hinsicht aussergewöhnlichen Verhalten dieses Lösungsmittels (siehe oben) nicht wundernehmen kann. — Sollte sich wirklich zeigen, dass sich in allen möglichen Medien eine Grösse als „Stärke" der Säuren oder Basen definieren liesse, die sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel nur um konstante Faktoren unterscheidet, so würde auch eine eigentümliche, von Hantzsch[2]) beobachtete Erscheinung ihre Erklärung finden: Hantzsch fand, dass die Geschwindigkeit, mit der gasförmiges Ammoniak von organischen Säuren, bzw. Chlorwasserstoff von organischen Basen absorbiert wird, von ihrer Stärke abhängt, ja bei schwachen Säuren, bzw. Basen deutlich mit dieser parallel geht. Man hätte erwarten sollen, dass es sich hier lediglich um eine Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenem System handele, dass also die Diffusion durch eine Grenzschicht in Betracht komme, für welche die Nernst-Brunnerschen[3]) Beziehungen gelten. Wie die Stärke der Säuren und Basen überhaupt und nun gar im Luftraum in Betracht kommen soll, bleibt zunächst unverständlich.

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 289 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

Nimmt man aber an, dass auch hier die Reihenfolge der Affinitätsgrössen praktisch dieselbe bleibt, und sich die Stärke, wie in den untersuchten Fällen aus dem Betrag erkennen lässt, in der das Salz in Base und Säure zerfallen ist (im allgemeinsten Sinne „lyolysiert" ist), so wird hier der Ammoniakdruck über dem Salz umso grösser sein, je schwächer die Säure ist; da aber das Diffusionsgefälle umso kleiner ist, je grösser der Ammoniakdampfdruck über dem Salze ist, und die Absorptionsgeschwindigkeit diesem Gefälle proportional ist, so wird der Einfluss der Stärke der Säuren wohl begreiflich.

Ja auch die Tatsache, dass der Unterschied bei schwachen Säuren am deutlichsten hervortritt, bei den starken sich verwischt, ferner die logarithmische Abhängigkeit von der freien und der in Salz verwandelten Säuremengen ergeben sich aus dieser Betrachtungsweise. Zuerst wäre es aber wünschenswert, experimentell zu zeigen, dass der Ammoniakdruck über den Salzen schwacher Säuren in der angenommenen Weise von deren Stärke abhängt.

In guter Übereinstimmung mit diesem ganzen Tatsachenbestand steht der Befund von Wittorfs[1]), dass der Kohlensäuredruck der Carbonate der Alkalimetalle gegen 900° in der Reihenfolge *Cs, Rb, K, Na, Li* ansteigt, d. h. mit der zu erwartenden Abnahme der Stärke zunimmt.

Sollte sich dies alles in weiterm Bereiche bestätigen, so dürfte man daraus den Schluss ziehen, dass die Eigenschaften der Bestandteile in gewissem Grade in denen der Verbindung wiederzufinden sind; denn es wäre ja möglich, aus dem Verhalten der verschiedensten Salze unter den verschiedensten Bedingungen auf die Eigenschaften der Säuren und Basen zu schliessen. Die allgemeinste Mannigfaltigkeit, die in jeder Verbindung etwas völlig anderes und neues zu sehen hätte, würde sich so auf eine bestimmte Zahl von Mannigfaltigkeiten zurückführen lassen, die additiv verknüpft, die Eigenschaften sämtlicher Verbindungen zu kennzeichnen gestatten würden; die Tatsache, dass man z. B. aus dem Brechungskoeffizienten auf das chemische Verhalten der Verbindungen schliessen kann, wie es Brühl und seine Schüler gelehrt haben, würde mit der eben ausgesprochenen Anschauung übereinstimmen.

Schiesslich sei darauf hingewiesen, dass die dissociierende Kraft des Methyl- und Äthylalkohols sich in derselben Reihenfolge ordnet, wie die oft damit in Beziehung gesetzten Grössen, Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme, Oberflächenspannung, wie es die folgende Tabelle zeigt:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 187 (1904).

Lösungsmittel	Dissociierende Kraft	Dielektrizitäts-konstante	Verdampfungswärme (beim Siedepunkt)	Oberflächenspannung (beim Siedepunkt)
Methylalkohol:	1	35[1])	1117 j[2])	1·909 $\frac{mg}{mm}$ [4])
Äthylalkohol:	0·50	26	872·6 j[3])	1·765 $\frac{mg}{mm}$

V. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Konstanten der Gleichgewichte:

Cinchoninsalz $\rightleftarrows$ Cinchoninkation + Säureanion

und Cinchoninsalz $\rightleftarrows$ Freies Cinchonin + Freie Säure

für eine Reihe organischer Säuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung bestimmt.

2. Die aus diesen Konstanten berechneten Affinitätskonstanten der Säuren in alkoholischer Lösung (bzw. eine dieser proportionale Grösse) erwies sich den in wässeriger Lösung gemessenen praktisch proportional.

3. Die elektrolytische Gleichgewichtskonstante erwies sich als annähernd gleich für verschiedene Salze in demselben Lösungsmittel.

4. Daher rührt es, dass die additive Gleichgewichtskonstante allein schon als Mass der Säureaffinität angesehen werden kann, d. h. mit den Affinitätsgrössen der Säuren in wässeriger Lösung parallel geht. Dies zeigte sich ausser in den methyl- und äthylalkoholischen Lösungen auch in solchen des Isoamylalkohols und des Acetons.

5. Das Verhältnis der elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten in Methyl- und Äthylalkohol erwies sich als konstant.

6. Es ergab sich eine Reihe von Erscheinungen, die das Paranitrophenol (in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Hantzsch) als Pseudosäure kennzeichnen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor W. Ostwald für die wertvolle Belehrung, die ich von ihm empfangen habe, sowie Herrn Professor Luther und Herrn Assistenten Dr. Freundlich für die Anregung und liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liessen, meinen wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Thwing, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 286 (1894).
[2]) Ramsay und Young, Phil. Trans. **178**, 313 (1887).
[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen.
[4]) Schiff, Lieb. Ann. **223**, 47 (1884).

Leipzig, Physik.-chemisches Institut, am 9. November 1904.

Vita.

Am 7. März 1872 wurde ich, Herbert F. Sill, protestantischer Konfession, als Sohn des Rechtsanwalts Edward E. Sill, zu Geneseo, New-York, in den Vereinigten Staaten von Amerika, geboren. Ich vollendete im Jahre 1886 den Lehrgang einer Public Grammar School in Rochester, New-York, und nach vierjährigem Besuche der Public-High-School und der Newark Academy in Newark, New-Jersey, immatrikulierte ich mich im Jahre 1890 an dem College of New-Jersey in Princeton, N.-J.

Nach Vollendung des „chemical course“ wurde mir von diesem College im Jahre 1894 das Diplom eines Bachelor of Science und im Jahre 1896 nach zweijährigem „Graduate study“ das eines Master of Science verliehen.

Darauf erteilte ich vier Jahre lang an demselben College Unterricht in der analytischen Chemie.

Im Oktober 1900 wurde ich an der Universität Göttingen immatrikuliert und habe in den folgenden zwei Semestern die Vorlesungen bzw. Praktica der Herren Professoren Nernst, Riecke, Liebisch und des Herrn Privatdozenten Coehn besucht. Im September 1901 kehrte ich nach Amerika zurück und nahm meine Lehrtätigkeit in Princeton wieder auf. Im Juni 1903 kam ich wieder nach Deutschland, immatrikulierte mich an der Universität Leipzig und habe seitdem die Vorlesungen der Herren Professoren Ostwald, Wiener, Zirkel, Luther und Bodenstein besucht, sowie im Laboratorium des physikalisch-chemischen Instituts gearbeitet.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.